

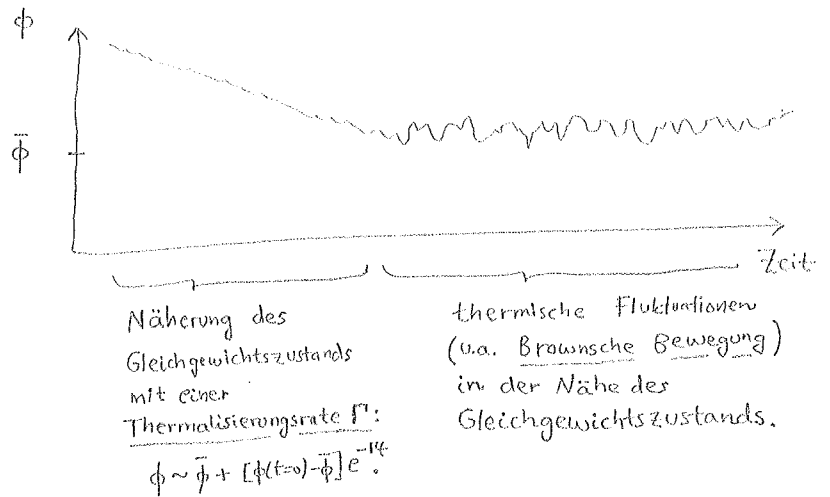
4. Nichtgleichgewicht

4.1 Prinzipien und Beispiele [TF 41,43]

Ausgangspunkt: Wir haben gesehen, zuletzt konkret mit der Ginzburg-Landau-Theorie (Kapitel 3.3), dass Gleichgewicht ein Zustand ist, in dem Nichtgleichgewichtsvariablen besondere Werte übernehmen. Es kann gefragt werden, wie dieser Prozess zeitlich abläuft. Manchmal ist die Näherung so langsam, dass das System „für immer“ ausser Gleichgewicht bleibt.*

* Ein Beispiel: wir beobachten viele Elemente, auch wenn im wirklichen Gleichgewicht nur Eisen vorkommen sollte.

Physikalisches Bild: Das Verhalten des Systems kann durch die Landausche Theorie von thermodynamischen Fluktuationen verstanden werden. Die Idee kann wie folgt skizziert werden:



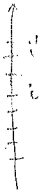
In der Praxis ist die Aufgabe häufig, Γ zu bestimmen. Wenn $\Gamma^{-1} \gg$ Alter des Universums, bleibt das System ausser Gleichgewicht.

Bemerkungen:

- * Dass man sich dem Gleichgewicht nähert, bedeutet, dass die Zeitumkehrsymmetrie gebrochen ist. Dies ist bemerkenswert, weil (fast) alle mikroskopischen Prozesse zeitumkehrsymmetrisch sind, d.h. im Prinzip in beide Zeitrichtungen laufen können. Auch wenn dies in der Praxis kein Problem ist, ist es schwierig, zu diesem „Paradoxon“ eine kurze schöne Abklärung zu geben.
- * Es gibt auch Beispiele von Systemen, z.B. sogenannte integrierbare Systeme, in denen die Dynamik vollständig durch Erhaltungssätze bestimmt wird. In diesen Fällen findet keine Thermalisierung statt. Das sind aber eher seltene Ausnahmefälle.

H-Theorem:

$$\Gamma_{i' \leftarrow i} = \Gamma_{i \leftarrow i'}$$



Als erstes Beispiel von einem Thermalisierungsprozess betrachten wir eine recht allgemeine (wenn abstrakte) „Master-Gleichung“.

Die Eigenzustände eines „ungestörten“ Systems seien mit i numeriert. Eine Störung führe zu Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen Eigenzuständen, wie bei der goldenen Regel von Fermi (vgl. zeitabhängige Störungstheorie in der Quantenmechanik).

Für den Übergang $i \rightarrow i'$ sei die Wahrscheinlichkeit pro Zeit $\Gamma_{i'}$.

Seien p_i die Wahrscheinlichkeiten der Zustände i .

Die Master-Gleichung lautet*

$$\Gamma_{i' \leftarrow i} = \Gamma_{i \leftarrow i'}$$

$$\frac{dp_i}{dt} = \underbrace{\sum_{i'} p_{i'} \Gamma_{i' \leftarrow i}}_{\text{„gain“: man kommt aus } i' \text{ in } i} - \underbrace{\sum_i p_i \Gamma_{i \leftarrow i'}}_{\text{„loss“: man verlässt } i \text{ zugunsten von } i'}$$

* Auch wenn wir eine quantenmechanische Sprache verwendet haben, ist dies eine klassische Gleichung, weil es um Wahrscheinlichkeiten geht, und keine komplexe Amplituden bzw. Kohärenz sichtbar sind.

Jetzt betrachten wir die Funktion

$$H := \sum_i p_i \ln p_i = - \frac{S}{k_B}$$

Gibbsche Entropie, vgl. STI, Seite 52

Es folgt

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \sum_i \left\{ \dot{p}_i \ln p_i + p_i \right\} \\ &= \sum_{i, i'} \left\{ \Gamma_{i' \leftarrow i} (p_i \ln p_i - p_{i'} \ln p_{i'} + p_{i'} - p_i) \right\} \end{aligned}$$

Symmetrisiere in $i \leftrightarrow i'$

$$\begin{aligned} &\Rightarrow \frac{1}{2} \sum_{i, i'} \Gamma_{i' \leftarrow i} \left(p_i \ln p_i + p_{i'} \ln p_{i'} - p_i \ln p_{i'} - p_{i'} \ln p_i \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i, i'} \underbrace{\Gamma_{i' \leftarrow i}}_{\geq 0} \underbrace{p_i}_{\geq 0} \underbrace{\left(1 - \frac{p_{i'}}{p_i}\right) \ln \left(\frac{p_{i'}}{p_i}\right)}_{(1-x) \ln x \leq 0 \quad *x} \end{aligned}$$

≤ 0 . „das Boltzmannsche H-Theorem“

Das Ergebnis impliziert $ds/dt \geq 0$, d.h. dass der Entropiezuwachs die Zeitrichtung bestimmt (vgl. Seite 42).

Gleichgewicht ist der Zustand mit $\frac{dH}{dt} = 0 = \frac{dS}{dt}$.

Dieser Fall verlangt $\frac{p_{i'}}{p_i} = 1$ falls $\Gamma_{i' \leftarrow i} \neq 0$.

Dies entspricht „Ergodizität“ bzw. dem „grundlegenden Postulat“ der statistischen Mechanik (vgl. STI, Seite 5).

Als Folge gilt $\frac{dp_i}{dt} = 0$, d.h. Gleichgewichtszustand ist stationär (auch wenn Fluktuationen vorhanden sind).

Makrobeispiele:

Als realistische Beispiele von Gleichungen, die Thermalisierung beschreiben, betrachten wir sogenannte hydrodynamische Gleichungen. Im Gleichgewicht haben Variablen wie $T, n = \frac{N}{V}, p, v, \dots$ überall denselben Wert. Ausser Gleichgewicht könnten sie Funktionen von t, \vec{r} sein. (vgl. Ginzburg-Landau-Theorie, Seite 37). Im hydrodynamischen Limes betrachten wir sehr langsame Variationen, und entwickeln in Potenzen von $\partial_t, \vec{\nabla}$ bzw. ω, \vec{k} .

* Diffusionsgleichung

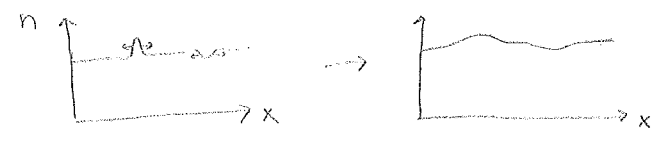
Teilchenzahlerhaltung verlangt bekanntlich $\partial_t n + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0$, wobei \vec{j} die Teilchenstromdichte bezeichnet. Wenn n ortsunabhängig wäre, gäbe es keinen Teilchenstrom. Deshalb sollte $\vec{j} \propto \vec{\nabla} n + O(\partial^2)$ sein. Dies wird eine „konstitutive Beziehung“ genannt. Zur führenden Ordnung schreiben wir

$$\vec{j} \approx -D \vec{\nabla} n \quad \text{„Ficksches Gesetz“},$$

wobei D der Diffusionskoeffizient heisst. Es folgt die Diffusionsgleichung:

$$\partial_t n = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = D \nabla^2 n.$$

Dies beschreibt, wie sich eine ungerade Verteilung von n dem Gleichgewichtszustand $n = \text{const.}$ nähert:



* Wärmediffusionsgleichung

Eine ähnliche Gleichung* gilt unter Umständen für T :

$$\partial_t T \approx D_T \nabla^2 T,$$

wobei D_T die thermische Diffusionskonstante genannt wird (vgl. Aufgabe 2. auf Übungsblatt 11).

* Leitfähigkeit

Laut Maxwell-Gleichungen gilt

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} - \frac{1}{c} \dot{\vec{E}} = \frac{4\pi}{c} \vec{j}.$$

Betrachten wir den Fall $\vec{B} = \vec{0}$. Das Ohmsche Gesetz lautet $\vec{j} = \beta \vec{E}$, $\beta =$ Leitfähigkeit. Es folgt

$$\dot{\vec{E}} = -4\pi\beta \vec{E},$$

d.h. elektrische Felder verschwinden mit Zeit.

* Hydrodynamik

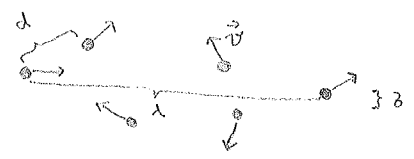
Das Verhalten von p, e folgt aus $\partial_\mu T^{\mu\nu} = 0$, wobei $T^{\mu\nu}$ der Energie-Impuls-Tensor ist. Dieser enthält Koeffizienten wie ν , diesmal genannt Viskositäten, die wieder zur Dämpfung von Störungen führen (vgl. Aufgabe 3 auf Übungsblatt 11).

* Ausgangspunkt hier ist $\partial_t q + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_q = 0$. Der Strom wird als $\vec{j}_q = -\kappa \vec{\nabla} T$ geschrieben, wobei $\kappa =$ „thermische Leitfähigkeit“. Für $\partial_t q$ benutzen wir $dq = \frac{da}{v} = \frac{T ds}{v} = \frac{c}{v} dT$. Es folgt $D_T = \frac{\kappa v}{c}$.

Mikrobeispiele:

* Solche Koeffizienten werden häufig "Transportkoeffizienten" genannt.

Ein anderer Einblick in die Thermalisierungsdynamik kann erhalten werden, wenn wir das Verhalten einzelner Teilchen betrachten. Durch ein Verständnis über die Kollisionen zwischen den Teilchen können letztendlich Koeffizienten* wie D, τ, λ auf Seite 43 bestimmt oder mindestens geschätzt werden.



Wichtige Größen:

mittlerer Abstand	$d \sim n^{-1/3}$	$n = \frac{N}{V}$
freie Weglänge	λ	
mittlere Stosszeit	τ	
mittlere Geschwindigkeit	$\langle v \rangle$	
Wirkungsquerschnitt	σ	

Beziehungen zwischen den Größen:

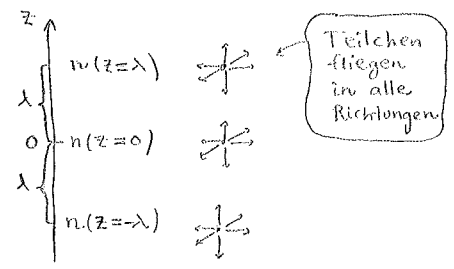
- * "offensichtlich" gilt $\langle v \rangle \tau \sim \lambda$
- * $\lambda \sigma$ ist ein Volumen. Multiplizieren wir durch n , finden wir, wieviele Teilchen sich in diesem Volumen befinden. Falls es eines darin gibt, findet eine Streuung statt.

$$\Rightarrow n \lambda \sigma \sim 1 \Rightarrow \tau \sim \frac{1}{n \sigma \langle v \rangle}$$

Größenordnung des Diffusionskoeffizienten

Gedankenexperiment:

Ungefähr $\frac{1}{6}$ der Teilchen fliege nach unten, $\frac{1}{6}$ nach oben.



Teilchenstrom in die z-Richtung bei $z=0$:

$$j_z = \frac{\text{Teilchen}}{\text{Fläche} \cdot \text{Zeit}} = \text{Dichte} \cdot \text{Geschwindigkeit}$$

$$= \left[\frac{n(z=-\lambda)}{6} - \frac{n(z=\lambda)}{6} \right] \langle v \rangle$$

nach oben \rightarrow $\approx -\partial_z n \frac{\lambda \langle v \rangle}{3}$ nach unten

Vergleiche mit $j_z = -D \partial_z n$

$$\Rightarrow D \sim \frac{\lambda \langle v \rangle}{3} \sim \frac{\tau \langle v \rangle^2}{3} \sim \frac{\langle v \rangle}{3n\sigma}$$

Bemerkung: Wechselwirkungen schwach $\Rightarrow \sigma$ klein \Rightarrow seltene Stöße $\Rightarrow D$ gross.